DIE
BESTANDTEILE DES KAKAOFETTES.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICH BAYERISCHEN
FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VON

PAUL GRAF
AUS GROSSHARTMANNSDORF.

BERLIN 1888.
DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0072

Die Bestandteile des Kakaofettes.

Obgleich schon zwei ausführliche Arbeiten über die Bestandteile des Kakaofettes geliefert worden sind, so schien es doch angezeigt, dasselbe nochmals einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, zumal die Resultate der beiden erschienenen Arbeiten nicht übereinstimmen.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Hilger, unternahm ich die Arbeit und lasse im Nachstehenden hierüber ausführlichen Bericht folgen.

Kingzett[1]) lieferte zuerst eine ausführliche Arbeit über die Bestandteile des Kakaofettes. Er fand in demselben eine der Laurinsäure isomere Säure und eine andere mit der Zusammensetzung $C_{64}H_{128}O_2$, die er Theobromasäure nannte. Nach ihm soll ferner die Ölsäure 20 Proz. der Fettsäure betragen und die Stearinsäure reichlich vertreten sein. Freie flüchtige und nicht flüchtige Säuren konnte der Verfasser nicht nachweisen. Später beschäftigte sich van der Becke[2]) mit Versuchen, die Theobromasäure wieder darzustellen, ohne jedoch zu positiven Resultaten zu gelangen.

Die letzte ausführliche Arbeit lieferte M. C. Traub,[3]) dessen Untersuchungen hauptsächlich dahin gerichtet waren, die Existenz der von Kingzett abgeschiedenen isomeren Laurinsäure und Theobromasäure zu konstatieren. Traub hegte hauptsächlich Zweifel über die Existenz der Theobromasäure, weil dieselbe ihrer Zusammensetzung nach der Essigsäurereihe angehört und doch nach Kingzett Eigenschaften besitzen soll, welche Säuren dieser Reihe nicht zukommen.

---

[1]) Journal of the chem. soc. 1878, p. 38.

[2]) Jahresber. über d. Fortschr. der Pharmakognosie 1880, p. 137.

[3]) Archiv d. Pharmacie 21, p. 19.

Nach Kingzett soll die Theobromasäure bei 72,2° schmelzen, während sie als Säure der Essigsäurereihe wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes einen viel höheren Schmelzpunkt besitzen müfste. Nicht geringeres Bedenken hatte Traub insofern über die Existenz der Theobromasäure, als dieselbe bei höherer Temperatur unzersetzt destillieren soll und dies erfahrungsgemäfs bei Fettsäuren nur im luftverdünnten Raume gelingt, bei Säuren aber, welche im Molekül mehr als 20 Kohlenstoffatome enthalten, überhaupt nicht mehr möglich sein soll. Als Resultate der gesamten Untersuchung von Traub ergab sich, dafs die Existenz der beiden Kingzett'schen Säuren nicht bestätigt werden konnte, dafs dagegen das Kakaofett aus den Glycerilestern der Öl-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure zusammengesetzt ist.

Für meine Untersuchungen bezog ich Kakaofett von folgenden Firmen: C. J. van Houten & Zoon in Weesp (Holland), Gehe & Co. in Dresden, Jordan & Timaeus in Dresden, Bassermann & Herrschel in Mannheim, C. Rottenhöfer in München, Rufs-Suchard & Co. in Neufchâtel und L. Duvernoy in Stuttgart.

Diese verschiedenen Handelssorten sollten dazu dienen, eine Reihe von Schmelzpunktbestimmungen nach den verschiedenen Methoden auszuführen, um so zu ermitteln, ob die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Kakaofettes in der Ausführung der Bestimmungen nach verschiedenen Methoden oder in der verschiedenen Schmelzbarkeit der Handelssorten zu suchen sind.

Von Gehe & Co. und van Houten & Zoon standen je drei Sorten unter der Bezeichnung A, B, C zur Verfügung, welche bei verschiedenen Temperaturen ausgepreſst waren und von denen die Sorten B und C von suspendiertem Kakaopulver gelb bis braun gefärbt erschienen, was eine Filtration veranlafste. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden nach den zwei üblichen Methoden im (an beiden Enden) offenen und im geschlossenen (an der verjüngten Stelle zugeschmolzenen) Röhrchen ausgeführt.

Bei den Bestimmungen im offenen Röhrchen wurde eine geringe Menge geschmolzenen Fettes in den engeren Teil des Röhrchens eingesogen und 24 Stunden bei Seite gelegt. Als Schmelzpunkt wurde bei diesen Bestimmungen die Temperatur angenommen, bei welcher das Fettsäulchen durch das Wasser emporgehoben wird.

Bei den Bestimmungen im geschlossenen Röhrchen wurden kleine Splitter des unter Agitieren zum Erstarren gebrachten und 24 Stunden bei Seite gestellten Fettes in den engeren Teil des Röhrchens gebracht und als Schmelzpunkt die Temperatur angenommen, bei welcher das Fettsäulchen vollkommen durchsichtig erschien. Das Agitieren beim Erkalten sollte ein ungleichmäfsiges Erstarren der verschiedenen an Glycerin gebundenen oder freien Fettsäuren verhindern. Das vierundzwanzigstündige Stehenlassen des erstarrten Fettes wurde deshalb in Anwendung gebracht, weil bald nach dem Erstarren vorgenommene Bestimmungen viel zu niedrige Resultate gaben. Es folgen hier die im offenen und geschlossenen Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte der verschiedenen Handelssorten.

Firmen.	Im offenen Röhrchen.	Im geschlossenen Röhrchen.
L. Duvernoy	32,7 °	34,3 °
Bassermann & Herrschel	33,4 °	34,3 °
Jordan & Timaeus	29 °	33,5 °
Rufs-Suchard	29 °	34,3 °
C. Rottenhöfer	30,5 °	34,3 °
van Houten & Zoon A	31 °	34,3 °
„ „ „ „ B	30 °	34,3 °
„ „ „ „ C	30,5 °	34,3 °
Gehe & Co. A	31,5 °	34,3 °
„ „ „ B	31 °	34,3 °
„ „ „ C	30,2 °	34,3 °

Aus vorstehender Tabelle ist zu ersehen, dafs, mit Ausnahme eines Falles, im geschlossenen Röhrchen vorgenommene Bestimmungen übereinstimmende Resultate gaben und diese Methode als die zuverlässigere betrachtet werden kann. Die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Kakaofettes beruhen daher nicht auf einer verschiedenen Schmelzbarkeit der Handelssorten, sondern auf der Ausführung der Bestimmungen nach verschiedenen Methoden.

Denselben Schmelzpunkt wie die Handelssorten hatte sowohl aus gerottteten, als auch aus ungerotteten Bohnen mittels Petroleumäther (50 bis 70 ° siedend) extrahiertes Fett, welches durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen von dem anhaftenden Petroleumäther

befreit und auf die oben erwähnte Weise zum Erkalten gebracht worden war.

Es darf aus den vorliegenden Resultaten der Schlufs gezogen werden, dafs der Schmelzpunkt des reinen Kakaofettes zwischen 33,5° und 34,5° schwankt. Diese Differenz ist eine ziemlich geringe gegen diejenige (30 bis 33°), welche E. Herbst[1]) bei seinen Bestimmungen, die er im offenen Röhrchen vornahm, erhielt.

Sämtliche zur freien Verfügung vorhandenen Kakaofettproben wurden durch Zusammenschmelzen gleichmäfsig gemischt, um die eingehende chemische Untersuchung vorzunehmen, welche sich zuerst auf die Frage erstreckte, ob überhaupt freie Fettsäuren im Kakaofette vorhanden sind.

Es kam in Anwendung vor allem die Burstyn'sche,[2]) von Merz[3]) verbesserte Methode, welche auf der Titration der freien Fettsäuren mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge beruht und infolgedessen eine event. eintretende Verseifung der Glycerinester nicht ausschliefst.

Zu dem Zweck, sich über letzteren Punkt Gewifsheit zu verschaffen, wurden umfangreiche Versuche angestellt. Es konnte jedoch erwiesen werden, dafs bei dieser Methode obige Befürchtung ausgeschlossen ist und sich nach derselben, wie aus den später angeführten Bestimmungen der im Kakaofett enthaltenen freien Fettsäuren hervorgeht, sehr genaue Bestimmungen ausführen lassen.

Aufser nach dieser Methode wurde versucht, die freien Fettsäuren nach einer Methode zu bestimmen, welche auf der Anwendung von Natriumphosphatlösung beruht und deren Prinzip und Ausführung im Nachstehenden erörtert werden soll.

Im Hinblick auf die Thatsache, dafs das Dinatriumphosphat schwach alkalisch reagiert und ein Atom Na im Molekül leicht von Mineralsäuren gebunden wird, wodurch Mononatriumphosphat entsteht, ferner, dafs ein Atom Na sogar von Kohlensäure gebunden wird, schien es nicht unmöglich, dafs auch Fettsäuren in derselben Weise auf Dinatriumphosphat einwirken. Um zunächst überhaupt eine Einwirkung derselben zu konstatieren, wurden 0,2 g reiner Stearinsäure mit ungefähr 0,6 g vollkommen entwässerten Dinatriumphosphats innig vermischt,

---

[1]) Jahresber. über d. Fortschr. der Pharmakognosie 1885, p. 291.
[2]) Dingler's Journal 217, p. 315.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, p. 390.

diese Mischung in einen kleinen Porzellantiegel gegeben und unter bisweiligem Umrühren ca. 24 Stunden der Wasserbadwärme ausgesetzt. Es bildete sich eine teigige Masse. Beim Erkalten wurde die Masse fest. Sie wurde zu einem Pulver zerrieben und mit Petroleumäther extrahiert, um zu sehen, ob von demselben Fettsäure aufgenommen wurde. Nach mehrmaligem Extrahieren hinterliefs jedesmal der Petroleumäther nach dem Verdunsten eine gewisse Menge Fettsäure, was darauf schliefsen liefs, dafs eigentlich eine Einwirkung nicht stattgefunden haben konnte. War dies der Fall, so mufste sich auch die Fettsäure beim Lösen der Masse in warmem Wasser als Ölschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Letzterer Umstand bestätigte sich aber nicht, sondern die Masse löste sich zu einer klaren, schwach opalisierenden, beim Schütteln dichten Seifenschaum hervorrufenden Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure reichlich Fettsäure abgeschieden und durch Ausziehen mit Petroleumäther von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Aus letzterer Thatsache konnte somit der Schlufs gezogen werden, dafs die Stearinsäure doch auf das Dinatriumphosphat eingewirkt hatte. Diese Schlufsfolgerung wurde noch dadurch bekräftigt, dafs beim Zufügen einer ganz geringen Menge Stearinsäure zu einer kleinen Menge mit Phenolphtaleïn rot gefärbter Natriumphosphatlösung eine Entfärbung derselben eintrat.

Wenn nun das Natriumphosphat zur Bestimmung freier Fettsäuren geeignet sein sollte, so blieb noch zu beweisen übrig, dafs dasselbe auf Neutralfette nicht einwirkt und dafs auch Fettsäuren im Stande sind, das eine Atom Na zu binden. Zur Erörterung der ersten Frage diente ein Neutralfett, welches durch Auslassen ganz frischen Schweinefettes und mehrmaliges Auskochen desselben mit Alkohol erhalten wurde. Eine kleine Menge dieses Fettes wurde mit einer durch Phenolphtaleïn schwach rot gefärbten Natriumphosphatlösung einige Zeit im Wasserbade unter bisweiligem Umschütteln erhitzt. Die wässerige Lösung veränderte hierbei ihre Farbe nicht, während auf Zusatz von Fettsäure Entfärbung eintrat. Da die späteren Bestimmungen unter Anwendung von verdünntem Alkohol und Lackmustinktur ausgeführt werden mufsten, so wurde auch unter diesen Bedingungen das Verhalten des Natriumphosphats zu Neutralfett geprüft und gefunden, dafs auch in diesem Falle keine Einwirkung stattfand. Zur Prüfung der zweiten Thatsache, dafs auch Fettsäuren das eine Atom Na im Natriumphosphat zu binden vermögen

diente eine Lösung der aus Kakaofett abgeschiedenen Fettsäuren in Alkohol von beliebiger Konzentration. Diese Lösung wurde gegen $^1/_{10}$-Normalkalilauge eingestellt und es entsprachen 10 ccm derselben 3,6 ccm der $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Ferner wurde zu diesem Zwecke eine ungefähr fünfprozentige Natriumphosphatlösung hergestellt und durch Phosphorsäurebestimmungen genau der Gehalt an Natriumphosphat festgestellt. Nach zwei übereinstimmenden Bestimmungen enthielt 1 ccm derselben 0,04595 $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$. Wenn nun bei der Titration der Fettsäuren mit dieser Lösung das eine Atom Na des Dinatriumphosphats gebunden würde, so müfste nach der Gleichung:

$$358 : 56 = 0{,}04595 : x$$

$$Na_2HPO_4 : KOH = Na_2HPO_4 : KOH$$
$$+ 12\,H_2O \qquad + 12\,H_2O$$

$$x = 0{,}00718$$

0,04595 Natriumphosphat 0,00718 Ätzkali entsprechen und nach der Gleichung:

$$0{,}0056 : 1 \text{ ccm} = 0{,}00718 : x \text{ ccm}$$
$$KOH$$

$$x = 1{,}28 \text{ ccm}$$

1 ccm Natriumphosphatlösung 1,28 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge äquivalent sein.

Nicht unerwähnt mufs bleiben, dafs bei der Titration mit Natriumphosphatlösung die Fettsäuren in verdünntem Alkohol (3 Teile Alkohol und 1 Teil Wasser) gelöst sein müssen, so dafs sich bei der Ausführung derselben, die in der Wärme geschehen kann, weder Fettsäure noch Natriumphosphat ausscheiden. Ferner darf bei der Bestimmung freier Fettsäuren in Fetten das Fett nicht in Äther oder Ätheralkohol gelöst sein, da sonst ebenfalls eine Ausscheidung von Natriumphosphat eintreten und eine Neutralisation der freien Fettsäure nur unvollständig stattfinden würde.

Am besten wird man die Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten in der Weise ausführen, dafs man 2 g des Fettes in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben abwägt, 30 ccm verdünnten Alkohols (3:1) und drei Tropfen Lackmustinktur hinzufügt und zu der warm gehaltenen Mischung unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange tropfenweise Natriumphosphatlösung zusetzt, bis der letzte Tropfen die ursprünglich rote alkoholische Schicht in eine blaue übergeführt hat.

Erwähnt mufs noch werden, dafs aufser Lackmus sämtliche bei der Alkalimetrie angewendeten Indikatoren bei dieser Methode nicht geeignet gefunden wurden.

Um nun wieder auf die Neutralisationsfähigkeit der Natriumphosphatlösung zurückzukommen, sei mitgeteilt, dafs 10 ccm der Fettsäurelösung mit drei Tropfen Lackmustinktur versetzt 2,8 ccm Natriumphosphatlösung zur Neutralisation brauchten. Wenn auch der Übergang der roten Farbe in die blaue wegen der geringen Basizität des Natriumphosphats etwas schwieriger zu erkennen war als die Endreaktion beim Titrieren mit Normalkalilauge und Phenolphtaleïn, so liefs sich immerhin bei genauer Beobachtung auch hier die Endreaktion erkennen.

Da nun, wie oben erwähnt, 10 ccm Fettsäurelösung 3,6 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge oder 2,8 ccm Natriumphosphatlösung entsprechen und nach der früheren Berechnung 1 ccm Natriumphosphatlösung 1,28 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge äquivalent ist, so folgt nach der Gleichung:

10 ccm	:	12,8 ccm	=	x ccm	:	3,6 ccm
Na_2HPO_4-Lösung		$^1/_{10}$-Normalkalilauge		Na_2HPO_4-Lösung		$^1/_{10}$-Normalkalilauge

$$x = 2{,}8 \text{ ccm } Na_2HPO_4\text{-Lösung},$$

dafs in der That eine Reaktion in der vermuteten Weise vor sich geht.

Ehe auf Grund dieser Thatsachen diese Methode zu der nachher angeführten Bestimmung freier Fettsäuren im Kakaofett in Anwendung kam, wurden zunächst vergleichende Bestimmungen von Fettsäuren nach beiden Methoden in Gegenwart von Neutralfett vorgenommen. Aus den Resultaten derselben konnte ebenfalls erkannt werden, dafs die Reaktion auch in Gemengen von freien Fettsäuren mit Neutralfetten in der angegebenen Weise verläuft.

Der Nachweis allenfalls vorhandener freier Fettsäuren im Kakaofett wurde mittels dieser Methode in folgender Weise geführt:

2 g des Fettes wurden in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen, 30 ccm verdünnter Alkohol und drei Tropfen Lackmustinktur hinzugefügt und in der Wärme unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange Natriumphosphatlösung tropfenweise zugefügt, bis die ursprünglich rote alkoholische Schicht eine schwach blaue Färbung angenommen hatte. Es ergab sich nach Abzug der zur Neutralisation einer gleichen Quantität Alkohol erforderlichen Menge Natriumphosphatlösung, welche in diesem Falle 0,05 ccm betrug, bei zweimaliger Titration ein Gebrauch von 0,35 ccm der Lösung.

Bei einem Kontrollversuch mit einer gleichen Menge Kakaofettes nach der Merz'schen Methode ergab sich ein Verbrauch von 0,45 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, welche Menge nach der Gleichung:

$$\underset{Na_2HPO_4}{10\text{ ccm}} : \underset{KOH}{12{,}8\text{ ccm}} = \underset{Na_2HPO_4}{x\text{ ccm}} : \underset{KOH}{0{,}45\text{ ccm}}$$

$$x = 0{,}351\text{ ccm } Na_2HPO_4\text{-Lösung}$$

obigem Resultat vollkommen entspricht.

Aus diesen Bestimmungen, welche auch mit den diesbezüglichen im Laboratorium von E. Dieterich in Helfenberg nach der Merz'schen Methode ausgeführten Bestimmungen[1]) gut übereinstimmen, ist zu ersehen, dafs im Kakaofett wenig freie Fettsäuren enthalten sind.

Diese Thatsache steht in gutem Einklange mit dem Resultate zweier Glycerinbestimmungen, deren Ausführung im Folgenden beschrieben ist.

Glycerinbestimmung. 2 g des Kakaofettes wurden mit 0,5 g Ätznatron, welches behufs schnellerer Verseifung in verdünntem Alkohol gelöst war, durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und der Alkohol durch weiteres Erhitzen vollkommen entfernt. Die so erhaltene Natronseife wurde in heifsem Wasser gelöst, die klare Seifenlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und die hierdurch abgeschiedenen festen Fettsäuren nach dem Abgiefsen der glycerinhaltigen Flüssigkeit so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagierte. Die glycerinhaltigen sauren Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtriert, genau mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Von dem hierbei erhaltenen, vollkommen trockenen Rückstande wurde nun durch mehrmaliges Ausziehen desselben mit einer Mischung aus 2 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther das Glycerin getrennt, die äther-alkoholische Glycerinlösung in ein gewogenes Wägegläschen gebracht und der Ätheralkohol unter Anwendung gelinder Wärme verdampft. Nach den Vereinbarungen der bayerischen Vertreter für angewandte Chemie wurde das hinterbliebene Glycerin noch zwei Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt, um alles event. anhaftende Wasser zu verjagen, hierauf das Gläschen im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Es resultierte nach den beiden Bestimmungen ein Glyceringehalt von:

I. 9,67 Proz.
II. 9,52 „ } Mittel: 9,59 Proz.

Dafs auch thatsächlich die im Wägegläschen vorhandene klare, fast farblose, dickliche Flüssigkeit Glycerin war, konnte beim Erhitzen

[1]) Helfenberger, Annalen 1886.

derselben mit saurem schwefelsaurem Kalium an dem auftretenden stechenden Akroleïngeruche und an der Eigenschaft, Kupferoxydhydrat zu lösen, erkannt werden. — Obiges Resultat stimmt nun zwar nicht mit demjenigen einer von van der Becke[1]) ausgeführten Bestimmung, welche 5,99 Proz. ergeben hatte, überein, seine Richtigkeit kann aber um so weniger angezweifelt werden, als auch nach ihm auf den schon erwiesenen geringen Gehalt des Kakaofettes an freien Fettsäuren geschlossen werden mufs. Betrachtet man z. B. in Folge der Wahrnehmung, dafs im Kakaofette die Stearinsäure am reichlichsten vertreten ist, dasselbe als Tristearin, so müfste nach der Gleichung:

$$\begin{array}{cccccc} 890 & : & 92 & = & 100 & : & x \\ \text{Tristearin} & & \text{Glycerin} & & & & \end{array}$$

$$x = 10{,}33 \text{ Proz.}$$

10,33 Proz. Glycerin resultieren, welche Prozentzahl der wirklich erhaltenen ziemlich nahe steht.

Versuche zur Entscheidung der Frage, ob neben Glycerinestern im Kakaofette weitere Bestandteile vorhanden sind.

Um das Kakaofett auf die Gegenwart von unverseifbaren Substanzen zu untersuchen, wurden zunächst 75 g des Fettes auf die früher bei der Glycerinbestimmung angegebene Weise verseift. Der Prozefs ging rasch von statten und war nach kurzer Frist anscheinend vollkommen beendet. Vor weiterer Behandlung mufste das noch event. in der Seife vorhandene überschüssige Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz übergeführt werden. Hierauf wurde die Seife noch durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade und zuletzt im Wassertrockenschranke vollkommen zur Trockne gebracht, in ein feines Pulver verwandelt, mit gereinigtem Sande gemengt und in einem Drechsel'schen Extraktionsapparate mit Petroleumäther (70 bis 85° siedend) 4 Stunden lang extrahiert. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers hinterblieb ein kleiner gelblicher Rückstand von wachsartiger Konsistenz.

Es war der Fall nicht ausgeschlossen, dafs wegen nicht vollkommener Trockenheit der Seife kleine Teilchen derselben mit in die Extraktionsflüssigkeit übergegangen waren; durch Behandeln des Rückstandes mit heifsem Wasser wurde jedoch erkannt, dafs derselbe frei

[1]) Fresenius, Analyt. Chemie 1880, p. 294.

von Seife war. Zur näheren Untersuchung desselben wurde er in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer'schen Kolben eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Er löste sich dabei vollkommen auf, beim Erkalten der Lösung aber schied sich eine weifse, flockige Substanz aus. Nach vollständigem Erkalten wurde die Lösung filtriert und der auf dem Filter sich befindende Rückstand in heifsem absoluten Alkohol gelöst. Aus dieser alkoholischen Lösung schieden sich nach Konzentration und längerem Stehen Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop und durch die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure als Cholesterin erkannt wurden. Es war somit die Anwesenheit von Cholesterin im Kakaofette nachgewiesen.

Die vom Cholesterin durch Filtration getrennte Lösung wurde nun durch Eindampfen zum gröfsten Teil vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Nachdem der so erhaltene Rückstand wiederholt mit verdünntem Alkohol und Wasser behandelt worden war, wurde derselbe in heifsem Alkohol gelöst. Diese Lösung hinterliefs, nachdem sie zuvor noch durch Tierkohle entfärbt worden war, nach ihrem Verdunsten einen minimalen Rückstand, der bei 94° schmolz. Weitere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

Prüfung auf flüchtige Fettsäuren.

Es wurde nun das Kakaofett einer Untersuchung auf die Gegenwart flüchtiger Fettsäuren unterzogen und zu diesem Zwecke 75 g desselben wie früher verseift, durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Alkohol vollkommen verjagt und die rückständige Seife in heifsem Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Überschusse schieden sich aus der klaren Seifenlösung die festen Fettsäuren ab. Diese wurden so lange mit heifsem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab, und für die spätere Trennung der festen Fettsäuren aufbewahrt. Die vereinigten Waschwasser, welche bei Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren dieselben enthalten mufsten, wurden mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einen Kolben gebracht. Nach Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Überschusse wurde zur Trennung der leicht flüchtigen Fettsäuren ein Teil der Flüssigkeit destilliert. Um

die in der hinterbliebenen Flüssigkeit eventuell vorhandenen schwerer flüchtigen Fettsäuren zu trennen, wurde eine Destillation mit gespannten Wasserdämpfen vorgenommen. Das erhaltene Destillat war trübe, aufserdem war eine ganz geringe Menge einer festen Säure übergegangen, welche durch Ausschütteln mit Äther dem wässerigen Destillate entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine minimale Menge einer weifsen Substanz, die aber zu gering war, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Das die leichter flüchtigen Fettsäuren enthaltende Destillat wurde nun zur Bindung und weiteren Untersuchung der ersteren mit Baryumcarbonat versetzt, längere Zeit unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt und heifs filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb ein geringer, trockener, weifser Rückstand, der näher geprüft wurde.

Ein zweiter Teil wurde in einem Glasröhrchen mit arseniger Säure erhitzt, wobei deutlich der charakteristische Geruch nach Kakodyloxyd wahrzunehmen war, der die Gegenwart der Essigsäure anzeigte.

Der dritte Teil des Rückstandes wurde mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Ein dabei deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Buttersäure-Äthylester konstatierte die Anwesenheit der Buttersäure. Die Prüfung auf Ameisensäure wurde mit einer gröfseren Menge Barytsalz vorgenommen, wobei es gelang, die bekannten Reduktionserscheinungen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und einer Lösung von Quecksilberchlorid zu erhalten.

Es ist somit durch vorstehende Versuche die Anwesenheit von geringen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Kakaofett nachgewiesen.

Nachweis der festen Fettsäuren und der Ölsäuregruppe.

Es blieb jetzt noch die Prüfung auf Ölsäure und die Trennung der festen Fettsäuren übrig. Zur Isolierung der Ölsäure wurden 10 g Kakaofett in der üblichen Weise verseift, die vom Alkohol befreite Seife in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Die so erhaltenen abfiltrierten Bleisalze der Fettsäuren mufsten nun, um das überschüssige essigsaure Blei zu entfernen, mit Wasser so lange erhitzt werden, bis sie vollkommen zusammengeschmolzen waren und so nach dem Erkalten die essigsaures Blei enthaltende Flüssigkeit von

der erstarrten Bleiseife bequem abgegossen werden konnte. Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis in dem Waschwasser essigsaures Blei nicht mehr nachzuweisen war. Die Bleiseife wurde nun gut getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben, in einen gut verschliefsbaren Glascylinder gebracht und mit Äther geschüttelt. Nach dem Absetzen der Bleiseife konnte die gelblich gefärbte, ölsaures Blei enthaltende Atherschicht mit einer Pipette leicht abgehoben werden Das Ausschütteln mit Äther wurde nun so lange fortgesetzt, bis derselbe nicht mehr gefärbt erschien. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen mufste nun, um Ölsäure frei zu machen, das Blei durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden. Nachdem dies geschehen, wurde die ätherische Ölsäurelösung durch Dekantieren vom Niederschlage getrennt, filtriert und in einem Scheidetrichter durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Der Äther wurde nun zum gröfsten Teile abdestilliert und der letzte Anteil durch Verdunstenlassen beseitigt. Es hinterblieb eine fast farblose ölige Flüssigkeit. Diese wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit bis zur fast neutralen Reaktion versetzt und mit Chlorbaryum die Ölsäure gefällt. Der abfiltrierte, voluminöse, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschene Niederschlag von ölsaurem Baryum war blendend weifs und konnte daher sofort nach dem Trocknen, welches in einem evakuierten Exsiccator geschah, zu Barytbestimmungen verwendet werden. Zwei ausgeführte Bestimmungen ergaben 19,65 Ba, was mit der für Ölsäure berechneten Prozentzahl von 19,54 gut übereinstimmt. Der Niederschlag bestand demnach aus reinem ölsauren Baryum.

Das bei der Verseifung von 75 g Kakaofett nach Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gemenge der festen Fettsäuren mufste zunächst von der Ölsäure befreit werden. Dies geschah in der Weise, dafs das Fettsäuregemenge in einer geringen Menge Alkohol unter Erwärmen gelöst und die festen Fettsäuren nach dem Erkalten durch starkes Auspressen von der alkoholischen Ölsäurelösung gesondert wurden. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Manipulation konnte mit ziemlicher Sicherheit die vollständige Entfernung der Ölsäure angenommen werden.

Um eine möglichst schnelle Trennung der festen Fettsäuren zu erreichen, wurde eine kleine Menge derselben der fraktionierten Krystallisation unterworfen und ermittelt, ob sich ein wesentlicher Unterschied

der verschiedenen Fraktionen in Bezug auf ihren Schmelzpunkt bemerkbar machte. Als dies der Fall war, wurde diese Operation an einer gröfseren Menge Fettsäuren in der Weise ausgeführt, dafs durch abwechselndes Konzentrieren der Fettsäurelösung und Auskrystallisierenlassen inklusive der Mutterlauge vier Fraktionen, die in folgendem mit den Zahlen 1—4 benannt sein sollen, dargestellt wurden. Die Fettsäuren der drei ersten Fraktionen wurden in so viel Alkohol gelöst, dafs bei Zimmertemperatur keine Ausscheidung erfolgte, und nun bei jeder Fraktion das von Heintz[1]) in seiner Arbeit über Fette angegebene Verfahren der fraktionierten Fällung mit Magnesium- und Baryumacetat angewendet. Jede Fraktion wurde nach dieser Methode mit dem 30. Teil der ursprünglich sich in Lösung befindenden Fettsäuren an Magnesiumacetat, das in wenig heifsem Alkohol gelöst war, heifs gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, die erhaltenen Niederschläge abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, gut abgepreſst und im Exsiccator getrocknet.

Von jedem Niederschlage wurden Magnesiumbestimmungen ausgeführt und so die Molekulargröfse der betreffenden Säure bestimmt. Nach Abstumpfung der frei gewordenen Essigsäure mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit wurden in derselben Weise bei jeder Fraktion so lange Fällungen vorgenommen, bis keine Niederschläge mehr entstanden.

Die Isolierung der einzelnen Säuren war, wie sich aus der jetzt folgenden tabellarischen Übersicht der bei den Molekularbestimmungen erhaltenen Resultate ergibt, auf diese Weise hinreichend durchgeführt. Nach derselben bestehen die einzelnen Niederschläge in der Mehrzahl aus den Salzen je einer Säure und nur wenige sind als Gemische zu betrachten.

I. Fällung.

Gefunden	Mittel	Berechnet für
1. 6,18 Proz. MgO	6,16 Proz.	Arachinsäure 6,19 Proz. MgO,
6,15 „ „		
2. 6,14 „ „	6,16 „	Stearinsäure 6,79 Proz. MgO.
6,19 „ „		
3. 6,56 „ „	(Gemisch)	
4. 6,74 „ „	. . . . .	

[1]) Journal für praktische Chemie von Erdmann u. Werther, 66, pag. 1—51.

II. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,24 Proz. MgO	Arachinsäure
2. 6,50 „ „ (Gemisch)	6,19 Proz. MgO,
3. 6,74 „ „	Stearinsäure
4. 6,66 „ „	6,79 Proz. MgO.

III. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,17 Proz. MgO	Arachinsäure
2. 6,41 „ „ (Gemisch)	6,19 Proz. MgO,
3. 6,78 „ „	Stearinsäure
4. 6,70 „ „	6,79 Proz. MgO.

IV. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,81 Proz. MgO	
2. 6,72 „ „	Stearinsäure
3. 6,69 „ „	6,79 Proz. MgO.
4. 6,71 „ „	

V. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,83 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,70 „ „	6,79 Proz. MgO,
3. 6,80 „ „	Palmitinsäure
4. 7,01 „ „ (Gemisch)	7,49 Proz. MgO.

VI. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,74 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,69 „ „	6,79 Proz. MgO,
3. 6,97 „ „ (Gemisch)	Palmitinsäure
4. 7,49 „ „	7,49 Proz. MgO.

Nach der VI. Fällung konnten bei den Fraktionen 3 und 4 keine weiteren Niederschläge erhalten werden.

VII. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,71 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,80 „ „	6,79 Proz. MgO.

VIII. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,68 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,67 „ „	6,79 Proz. MgO.

IX. Fällung.

Gefunden		Berechnet für
1. 6,90 Proz. MgO	Gemische	Palmitinsäure
2. 7,12 „ „		7,49 Proz.

Da jetzt auch in der 1. und 2. Fraktion Magnesiumacetat keine Niederschläge mehr erzeugte, wurden Fällungen mit dem 20. Teil der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Fettsäuren an Baryumacetat, das in wenig Wasser gelöst war, vorgenommen und von den erhaltenen Niederschlägen Baryumbestimmungen ausgeführt.

I. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 23,64 Proz. BaO	
2. 23,55 „ „	Palmitinsäure
3. 23,57 „ „	23,62 Proz. BaO.
4. 23,53 „ „	

II. Fällung.

(Niederschläge entstanden nur noch bei Fraktion 3 und 4.)

Gefunden	Berechnet für
3. 23,52 Proz. BaO	Palmitinsäure
4. 23,64 „ „	23,62 Proz.

III. Fällung.

(Ein Niederschlag entstand nur noch bei Fraktion 4.)

Gefunden	Berechnet für
4. 28,55 Proz. BaO	Laurinsäure
	28,60 Proz. BaO.

Nachdem auch Fraktion 4 keinen Niederschlag mit Baryumacetat mehr gab, wurden alle vier Fraktionen vereinigt und der Alkohol abdestilliert.

Um einen etwa gebildeten Ester zu verseifen, wurde der Destillationsrückstand mit Kalilauge behandelt.

Ein Versuch, aus dieser Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure noch Fettsäuren auszuscheiden, hatte kein positives Resultat, woraus wohl mit Recht geschlossen werden konnte, dafs die Fällung dieser Säuren mit Magnesium- und Baryumacetat eine vollständige gewesen war.

Der jetzt folgenden gedrängten Zusammenstellung der bei der Untersuchung über die Bestandteile des Kakaofettes erhaltenen Resultate seien die bei der Trennung der festen Fettsäuren und bei der Prüfung auf Ölsäure erhaltenen vorangestellt. Vor allem mufs hervorgehoben werden, dafs im Kakaofette eine höher molekulare Säure als die Arachinsäure nicht nachgewiesen werden konnte und daher die Existenz der von Kingzett angedeuteten Theobromasäure, die auch Traub nicht zu isolieren vermochte, ausgeschlossen ist. Ferner wurde durch die Magnesium- und Baryumbestimmungen das schon früher nachgewiesene Vorkommen der Ölsäure, ferner der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure in Form von Glyceriden im Kakaofett bestätigt. Wegen Mangel an Barytsalz konnten Schmelzpunktbestimmungen und andere Versuche zur Erörterung der Frage, ob die bei der letzten Baryumbestimmung erhaltene, auf die Laurinsäure hinweisende Molekularformel wirklich der Laurinsäure oder einer derselben isomeren Säure angehöre, nicht angestellt werden.

Durch umfangreiche, sowohl mit Natriumphosphatlösung, als auch mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge angestellte Aciditätsbestimmungen wurde dargethan, dafs freie Fettsäuren im Kakaofette nur in sehr geringer Menge vorhanden sind.

Die Prüfung auf unverseifbare Substanzen liefs die Anwesenheit von Cholesterin und eines nicht näher bestimmten hoch molekularen Alkohols erkennen.

Die von verschiedener Seite angezweifelte Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren im Kakaofette kann infolge der erhaltenen positiven Resultate bei der Prüfung auf Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nicht mehr geleugnet werden.